

Электронная структура FeSi_2

© С.И. Курганский, Н.С. Переславцева

Воронежский государственный университет,
394693 Воронеж, Россия

E-mail: phssd18@main.vsu.ru

(Поступила в Редакцию 19 марта 2001 г.
В окончательной редакции 10 июля 2001 г.)

В рамках метода линеаризованных присоединенных плоских волн проведен расчет электронного строения объемных и пленочных дисилицидов железа с кристаллической структурой типа α -лебоита и флюорита. Получены полные и локальные парциальные плотности электронных состояний, рентгеновские эмиссионные спектры различных серий всех неэквивалентных атомов этих фаз и фотоэлектронные спектры при разных значениях энергии возбуждения. Обнаружено, что γ - FeSi_2 в отличие от α - FeSi_2 не является стабильной фазой как в объемном, так и в пленочном варианте реализации структуры. Проведено сравнение рентгеновских эмиссионных $L_{2,3}$ -спектров атомов кремния дисилицидов группы железа: NiSi_2 , CoSi_2 и FeSi_2 . В случае NiSi_2 , CoSi_2 и α - FeSi_2 наблюдается трансформация максимума в прифермиевской области $L_{2,3}$ -спектров атомов кремния при переходе от объемного образца к пленочному. Эта трансформация тесно связана со стабильностью фазы и может служить критерием термодинамической устойчивости дисилицидов переходных металлов группы железа.

Среди множества материалов, используемых в современных технологиях микро- и нанoeлектроники, особый интерес вызывают соединения, обладающие высокими температурами плавления, малым сопротивлением и хорошей проводимостью. Кроме того, эти материалы должны быть достаточно легко изготавливаемыми. Одними из наиболее перспективных в этом плане материалов могут быть силициды переходных металлов. Высокая температурная стабильность как кристаллических, так и электронных свойств этих соединений делает их незаменимыми в производстве контактов, барьеров Шоттки, гетероструктур. По этой причине изучение электронных свойств силицидов переходных металлов является сегодня важной задачей физики твердого тела [1].

В данной работе представлены результаты теоретического исследования электронной структуры дисилицидов переходных металлов группы железа: α - FeSi_2 , γ - FeSi_2 , CoSi_2 и NiSi_2 . Эти соединения обладают всеми перечисленными выше свойствами. Однако достаточно полная картина электронного строения валентной зоны получена лишь для дисилицидов кобальта и никеля. Эти материалы широко исследовались экспериментальными методами ([2–6] CoSi_2 и [3–10] NiSi_2), нами же было изучено строение валентной зоны пленочных фаз CoSi_2 [11] и NiSi_2 [12]. α -лебоит и γ -фаза исследовались крайне мало: α - FeSi_2 — преимущественно экспериментальными методами [2,13–16] (хотя попытка расчета плотностей состояния объемного образца была предпринята в [13]); для γ - FeSi_2 в работах [16,17] были экспериментально получены фотоэлектрические спектры пленки, а в [18] — выполнен расчет плотностей электронных состояний (ПЭС) объемного материала. Таким образом, в настоящей работе выполнен подробный анализ электронного строения объемного материала и пленки α - FeSi_2 и γ - FeSi_2 , которые до настоящего времени систематически теоретическими методами не изучались, и проведено

сопоставление полученных результатов расчета электронного строения и спектральных свойств дисилицида железа с данными по дисилицидам никеля и кобальта.

1. Метод расчета

Для расчета электронной структуры пленок использовался пленочный метод линеаризованных присоединенных плоских волн (ЛППВ). Формализм этого метода подробно описан в [19] и кратко изложен нами в [11]. Расчет строения валентной зоны объемных материалов проводился в рамках объемного метода ЛППВ [20].

2. Результаты и их обсуждение

2.1. Плотности электронных состояний. На рис. 1, 2 приведены локальные парциальные плотности электронных состояний (ЛППЭС) атомов α - FeSi_2 и γ - FeSi_2 , которые вносят основной вклад в формирование валентной зоны этих материалов, а именно: ЛППЭС d -состояний атомов железа и s -, p -состояний атомов кремния. Сплошной линией обозначены ЛППЭС атомов объемных образцов, которые практически не отличаются от ЛППЭС атомов внутренних слоев пленок, штриховой линией — ближайших к поверхности атомов железа и поверхностных атомов кремния пленок. Как видно из этих рисунков, d -состояния железа энергетически локализованы и максимум плотности этих состояний приходится примерно на 2 eV ниже уровня Ферми (E_F) в случае α -фазы и 1.5 eV ниже E_F для γ - FeSi_2 . Распределение s - и p -состояний кремния α -лебоита по валентной зоне имеет следующий вид: для атомов объемного материала наибольшая плотность s -состояний сосредоточена в области 7–14 eV ниже E_F , а p -состояний — в районе 1–6 eV ниже E_F . При переходе к поверхностному атому

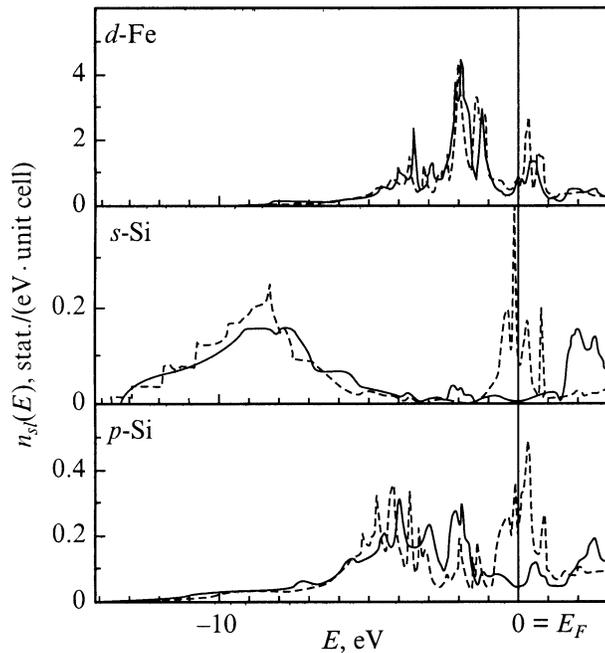


Рис. 1. ЛППЭС атомов α -FeSi₂. Сплошной линией обозначены ЛППЭС атомов объемного материала, штриховой — ближайших к поверхности атомов железа и поверхностных атомов кремния пленок.

пленки происходит значительное увеличение плотности в энергетическом интервале 0–1 eV ниже E_F . В случае γ -фазы области наибольшей концентрации s - и p -состояний кремния приходится на 6–13 и 1–6 eV ниже E_F соответственно.

Одним из интересных моментов в электронном строении γ -фазы является вопрос о магнитных свойствах этого материала. Christensen, проведя расчет ПЭС объемного материала, привел в [18] значение величины магнитного момента на атомах железа как $0.3\mu_B$. Несколько позднее авторы [17] также пришли к выводу о том, что эта фаза является магнетиком. С другой стороны, известно [21], что если в системе Fe–Si содержится более 40% кремния, то магнитный момент на атомах железа в таком соединении отсутствует. А в γ -FeSi₂ соотношение атомов кремния и железа 2:1, т. е. кремния содержится больше 66%. Эти взаимоисключающие друг друга сведения вызвали необходимость провести спин-поляризованный расчет электронной структуры γ -фазы с целью определения величины магнитного момента на атомах железа этого силицида. В качестве входных данных для процесса самосогласования мы использовали приведенное в [18] значение магнитного момента атомов железа объемного материала: $\mu_{\text{FeSi}_2}^{\text{Fe}} = 0.3\mu_B$. Однако самосогласование по числам заполнения привело к исчезновению спинового расщепления энергетических зон. Таким образом, γ -FeSi₂, согласно нашему расчету, является парамагнетиком, как, впрочем, и α -FeSi₂.

Поэтому приведенные в этой работе данные относятся к парамагнитным фазам этих соединений.

Одним из главных отличий в структуре валентной зоны γ -фазы по сравнению с α -лебоитом является существенное увеличение плотности состояний непосредственно на уровне Ферми, характерное и для пленки, и для объемного материала. Это говорит о нестабильности данной фазы. Однако, если в ряде работ [16,18] подтверждается нестабильность как объемных образцов, так и пленок γ -FeSi₂, авторы [17] утверждают о возможности стабилизации пленки. Поскольку каких-либо других данных, подтверждающих результаты [17], нами обнаружено не было, мы предполагаем, что в процессе отжига могло произойти изменение параметра решетки, образование на поверхности тонкой оксидной пленки, появление примесных атомов или значительное отклонение состава от стехиометрии, что прошло незамеченным авторами [17]. Такого рода изменения кристаллической структуры пленки обязательно вызовут смещение уровня Ферми. А в случае γ -FeSe₂ даже очень малый сдвиг уровня Ферми, как видно из результатов расчета, неизбежно приведет к существенному уменьшению плотности состояний на E_F и, как следствие, к стабилизации системы. Эти наши рассуждения подтверждает еще и тот факт, что при исследовании γ -фазы авторы [17] пришли к выводу о наличии магнитного момента у атомов железа в этом соединении. Наши же расчеты, как уже говорилось раньше, не показали существования магнитного момента у атомов Fe в γ -FeSi₂. Это может свидетельствовать о том, что при получении или попытке стабилизации

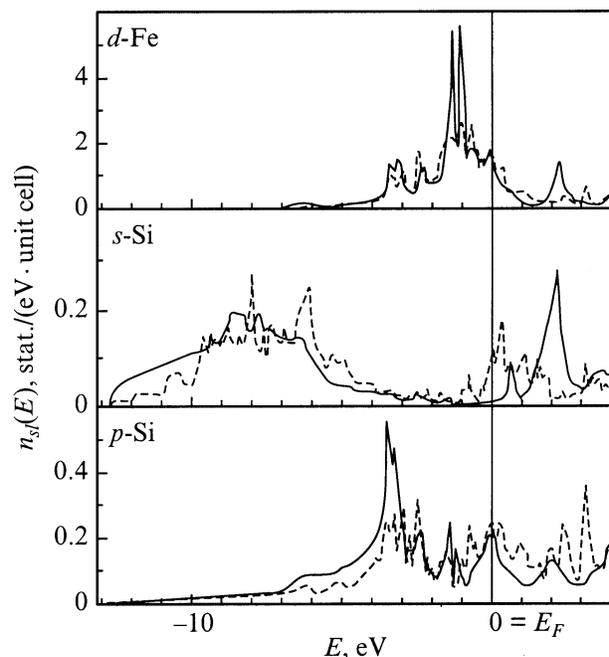


Рис. 2. ЛППЭС атомов γ -FeSi₂. Сплошной линией обозначены ЛППЭС атомов объемного материала, штриховой — ближайших к поверхности атомов железа и поверхностных атомов кремния пленок.

пленки γ -FeSi₂ [17] произошло образование фазы какого-то другого соединения, в котором соотношение содержания железа и кремния должно быть явно больше, чем 1:2 [21], как в γ -FeSi₂. Таким образом, исходя из проведенных нами расчетов электронной структуры γ -фазы и результатов других исследований [16,18], возможность существования стабильного γ -FeSi₂ представляется нам нереальной.

2.2. Фотоэлектронные спектры. На рис. 3 проведено сравнение рассчитанных фотоэлектронных спектров объемных и пленочных дилицидов железа с известными экспериментальными данным [2,14–17] для различных значений энергии возбуждения $\hbar\omega$. Главный максимум этих спектров соответствует d -состояниям железа. Энергетическое положение этого пика с увеличением энергии возбуждения с 12 до 1253 eV изменяется от 1.84 до 1.89 (1.16–1.21) и от 1.68 до 1.78 (1.26–1.42) eV ниже E_F в объемном и пленочном вариантах реализации

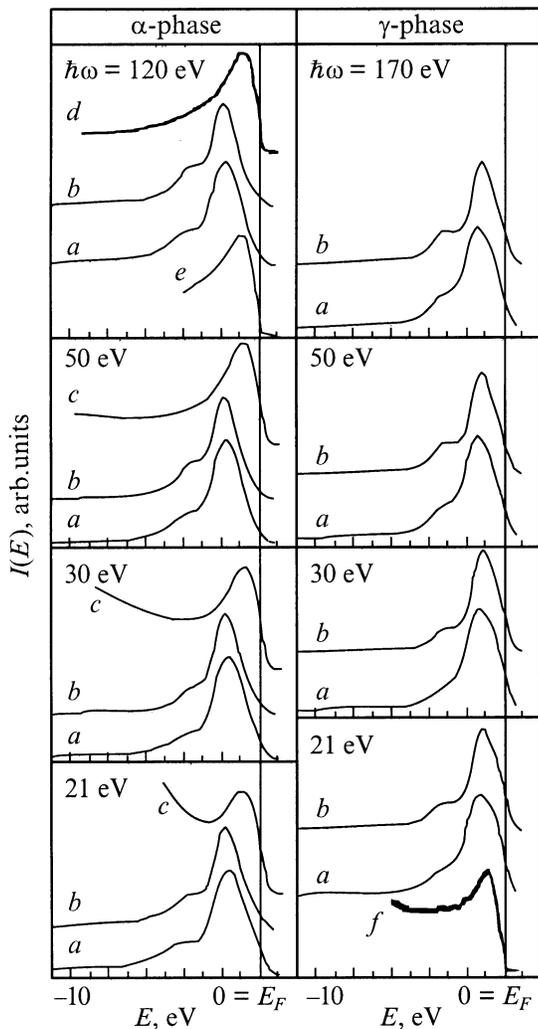


Рис. 3. Фотоэлектронные спектры α -FeSi₂ и γ -FeSi₂: *a, b* — настоящий расчет для пленочных и объемных образцов; *c, d* — эксперимент [2] и [15] соответственно для объемного кристалла; *e, f* — [16] и [17] соответственно для пленки.

$\alpha(\gamma)$ -фазы соответственно. Вторая особенность фотоэлектронных спектров локализована в области 2.5–4 eV ниже E_F . При малых энергиях возбуждения (до 50 eV) она обусловлена преимущественно s - и p -состояниями кремния и d -состояниями железа. С увеличением энергии возбуждения роль s - и p -состояний кремния в образовании этой особенности становится менее заметной, поскольку сечение фотоионизации для s - и p -состояний атомов Si с ростом энергии возбуждения растет гораздо медленнее, чем для d -состояний атомов Fe. В фотоэлектронных спектрах γ -FeSi₂ в отличие от спектров α -FeSi₂ при малых значениях энергии падающего кванта помимо этих двух особенностей можно обнаружить еще одну: она наблюдается в области 0–1 eV ниже E_F при $\hbar\omega < 30$ eV, формируется в основном s - и p -состояниями кремния и исчезает с увеличением энергии возбуждения. Таким образом, при больших энергиях падающего фотона вид фотоэлектронных спектров дилицида железа определяется практически только d -состояниями железа.

2.3. Рентгеновские эмиссионные спектры. На рис. 4 приведены рентгеновские эмиссионные $L_{2,3}$ -спектры атомов Si дилицидов группы железа. Вид этих спектров вызывает значительный интерес. Дело в том, что при исследовании дилицидов группы железа (NiSi₂ и CoSi₂) было обнаружено изменение интенсивности пика в прифермиевской области при переходе от объемного образца к пленочному [3–8]. Это явление связано с изменением величины заряда, перетекающего от атомов кремния к атомам металла в пленке по сравнению с объемным материалом. Механизм этого процесса подробно обсуждался нами в [11,12].

В соответствии с дипольными правилами отбора $L_{2,3}$ -спектры атомов Si отражают распределение s - и d -состояний Si по валентной зоне. Проведем сначала анализ этих спектров для объемных α -FeSi₂ и γ -FeSi₂. Как следует из расчета, максимумы при энергиях ~ 8.2 (8.9) и 2 (1) eV ниже E_F в $L_{2,3}$ -спектрах атомов Si α -лебоита (γ -фазы) обусловлены s -состояниями. d -состояния проявляются только в виде небольшого наплыва в области 3.5 eV ниже E_F в $L_{2,3}$ -спектре γ -фазы. Относительная интенсивность последнего невелика, поскольку матричный элемент вероятности перехода для s -состояний примерно на порядок больше, чем для d -состояний. Характерно, что этот пик в $L_{2,3}$ -спектре кремния проявляется и в других дилицидах переходных металлов группы железа (NiSi₂ и CoSi₂), имеющих такую же кристаллическую решетку (тип CaF₂ [22]). Отсутствие этой особенности в $L_{2,3}$ -спектре атома кремния α -лебоита связано, по всей видимости, с тем, что кристаллическое строение этого соединения существенно отличается от структуры флюорита. Как видно из рис. 4, $L_{2,3}$ -спектры атомов кремния объемного образца (*a*) очень похожи на спектры внутренних атомов пленки (*b*). Однако предполагаемой трансформации максимума в прифермиевской области при переходе от объемного образца (*a*) к пленочному (*b*), характерной для других дилицидов группы железа с таким же кристаллическим строением (для

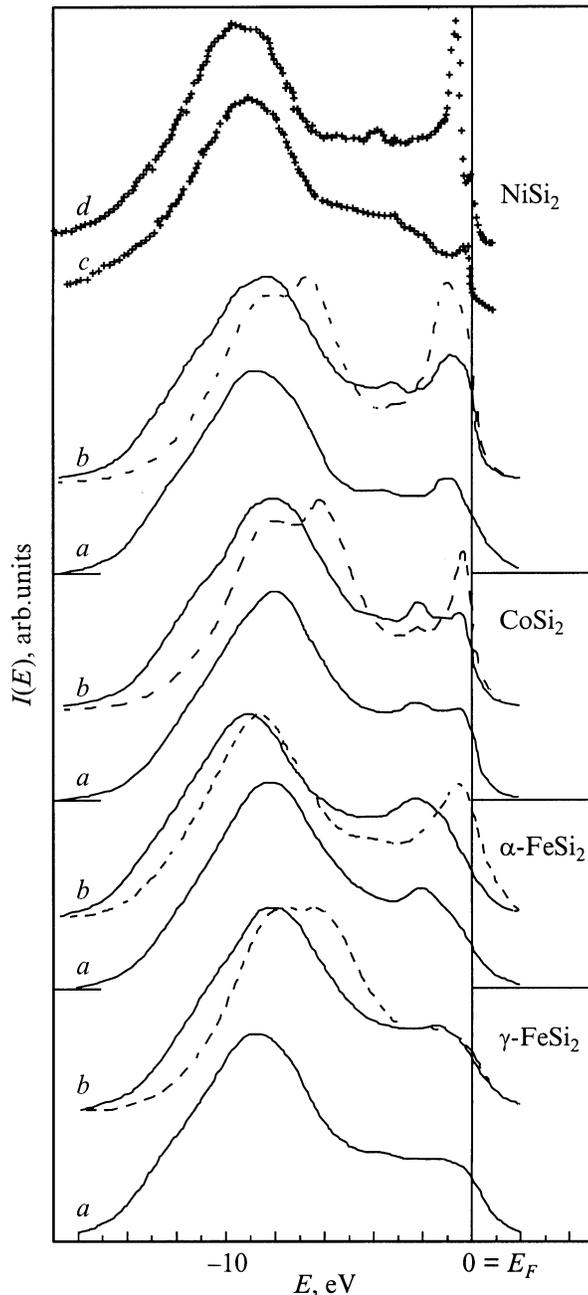


Рис. 4. Рентгеновские эмиссионные Si- $L_{2,3}$ спектры дисилицидов группы железа: *a* — атомов объемных образцов, *b* — атомов пленок (сплошной линией обозначены спектры атомов внутреннего слоя, штриховой — поверхностного); *c, d* — экспериментальные данные [3,4] для объемного и пленочного образцов соответственно.

NiSi₂ [3–8] и для CoSi₂ [3–6]), в структуре $L_{2,3}$ -спектров атомов кремния γ -FeSi₂ нами обнаружено не было. Впрочем, отсутствие такой трансформации пика в прифермиевской области можно было бы ожидать. Дело в том, что при переходе от NiSi₂ к CoSi₂ и далее к FeSi₂ происходит уменьшение числа валентных электронов, приходящихся на элементарную ячейку пленки. Это

уменьшение вызывает сдвиг уровня Ферми, в результате чего плотность состояний в области непосредственно под E_F существенно понижается. И действительно, если в NiSi₂ этот эффект трансформации максимума вблизи E_F ярко выражен [3–8,12], то в CoSi₂ он значительно слабее [3–6,11], а в γ -FeSi₂, согласно нашему расчету, и вовсе отсутствует. Однако небольшая трансформация максимума в прифермиевской области $L_{2,3}$ -спектров атомов кремния при переходе от объемного образца к пленочному обнаружена в случае α -FeSi₂, что было для нас несколько неожиданно — α -лебоит имеет совершенно другую кристаллическую структуру в отличие от NiSi₂ и CoSi₂ [22]. С другой стороны, дисилицид α -FeSi₂, как и дисилициды никеля и кобальта, в отличие от γ -FeSi₂ является стабильной фазой. Полагаем, что описанное выше явление трансформации является одним из свойств стабильных фаз дисилицидов переходных металлов группы железа.

Таким образом, могут быть сформулированы следующие выводы.

1) Валентная зона пленок и объемных дисилицидов железа образована в основном d -состояниями железа и s - и p -состояниями кремния.

2) Форма и энергетическое положение главных особенностей ПЭС атомов объемного материала и внутренних атомов пленки практически совпадают как для α -, так и для γ -фазы.

3) На атомах железа в дисилицидах α -FeSi₂ и γ -FeSi₂ отсутствует магнитный момент.

4) Большая плотность состояний на уровне Ферми для γ -FeSi₂ по сравнению с α -лебоитом говорит о нестабильности этого соединения и в объемном, и в пленочном варианте реализации структуры.

5) При малых энергиях возбуждения (до 50 eV) структура фотоэлектронных спектров и объемных, и пленочных дисилицидов железа обусловлена d -состояниями железа и s - и p -состояниями кремния. С увеличением энергии падающего фотона вид спектров обусловлен практически только d -состояниями железа.

6) Анализ формы $L_{2,3}$ -спектров атомов кремния объемного и пленочного образцов, а также α -FeSi₂ и γ -FeSi₂ показал, что структура этих спектров для атомов объемной фазы и атомов из внутреннего слоя пленки практически одинакова.

7) Форма $L_{2,3}$ -спектров атомов кремния обусловлена преимущественно s -состояниями кремния. Вклад d -состояний кремния в $L_{2,3}$ -спектр явно обнаруживается только в виде небольшого пика при 3.5 eV ниже уровня Ферми для атомов кремния объемной γ -фазы.

8) При переходе от объемного образца к пленочному трансформация пика в прифермиевской области $L_{2,3}$ -спектров атомов кремния, характерная для дисилицидов группы железа NiSi₂ и CoSi₂, обнаружена только в случае α -FeSi₂. Для γ -FeSi₂ подобной трансформации не наблюдается.

Список литературы

- [1] В.Л. Гинзбург. УФН **169**, 4, 419 (1999).
- [2] J.H. Weaver, A. Francioni, V.L. Moruzzi. Phys. Rev. **B29**, 6, 3 293 (1984).
- [3] J.J. Jia, T.A. Calcott, W.L. O'Brien, Q.Y. Dong, D.R. Mueller, D.L. Ederer, Z. Tan, J.I. Budnick. Phys. Rev. **B46**, 15, 9 446 (1992).
- [4] H. Nakamura, M. Iwami, M. Hirai, M. Kusaka, F. Akae, H. Watabe. Phys. Rev. **B41**, 17, 12 092 (1990).
- [5] P.J.W. Weijss, H. van Leuken, R.A. de Groot, J.C. Fuggle, S. Reiter, G. Wiech, K.H.J. Buschov. Phys. Rev. **B44**, 15, 8 195 (1991).
- [6] E.P. Domashevskaya, Yu.A. Yurakov. J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **96**, 195 (1998).
- [7] Э.П. Домашевская, Ю.А. Юраков, В.М. Андреешев, С.М. Каральник. Металлофизика **2**, 5, 24 (1980).
- [8] С.В. Власов, Э.П. Домашевская, А.Г. Нармонеv, Г.Г. Попов, О.В. Фарберович, Ю.А. Юраков. Металлофизика **9**, 3, 97 (1987).
- [9] P.J.W. Weijss, G. Wiech, W. Zahorowski, K.H.J. Buschov. Phys. Str. **41**, 4, 629 (1990).
- [10] P.J.W. Weijss, M.T. Czyzyk, J.F. van Acker, W. Speier, J.B. Goedkoop, H. van Leuken, H.J.M. Hendrix, R.A. de Groot, G. van der Laan, K.J.H. Buschov, G. Wiech, J.C. Fuggle. Phys. Rev. **B41**, 17, 11 899 (1990).
- [11] С.И. Курганский, Н.С. Переславцева. ФТТ **42**, 8, 1 499 (2000).
- [12] Н.С. Переславцева, С.И. Курганский. ФТТ **41**, 11, 2 075 (1999).
- [13] S. Eisebitt, J.-E. Rubensson, M. Nicodemus, T. Boske, S. Blugel, W. Eberhardt, K. Radermacher, S. Mantl, G. Bihlmayer. Phys. Rev. **B50**, 24, 18 330 (1994).
- [14] B. Egert, G. Pazner. Phys. Rev. **B29**, 4, 2 091 (1984).
- [15] F. Sirotti, M. De Santis, G. Rossi. Phys. Rev. **B49**, 16, 11 134 (1994).
- [16] F. Sirotti, M. De Santis, X. Jin, G. Rossi. Phys. Rev. **B48**, 11, 8 299 (1993).
- [17] N. Onda, J. Henz, E. Muller, K.A. Mader, H. von Kanel. Appl. Surf. Sci. **56/58**, 421 (1992).
- [18] N.E. Christensen. Phys. Rev. **B42**, 11, 7 148 (1990).
- [19] H. Krakauer, M. Posternak, A.J. Freeman. Phys. Rev. **B19**, 4, 1 706 (1979).
- [20] D.D. Koelling, G.O. Arbman. J. Phys. F: Metal Phys. **5**, 11, 2 041 (1975).
- [21] И.Н. Шабанова, В.И. Кормилец, Л.Д. Загребин, Н.С. Теребова. ЖСХ **39**, 6, 1 098 (1998).
- [22] Г.В. Самсонов, Л.А. Дворина, Б.М. Рудь. Силициды. Металлургия, М. (1979). 272 с.